

УДК 666.762.11:666.762.8

Л.А. АНГОЛЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук,
С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ, НТУ «ХПИ»,
В.Н. СИДОРОВ, канд. техн. наук, УИПА

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОЙ ШПИНЕЛИ, ОКСИКАРБИДОВ И КАРБИДА АЛЮМИНИЯ В СИСТЕМЕ $Al - Al_2O_3 - C$

Проведено термодинамічні розрахунки в системі $Al - Al_2O_3 - C$ для твердофазних реакцій утворення фаз глиноземистої шпінелі, оксикарбідів і карбіду алюмінію й показано ймовірність їх протікання на основі величини енергії Гіббса. Наведено залежності енергії Гіббса від температури реакцій, що протікають у сумішах, які містять, мас. %: 23–75 Al , 26–74 Al_2O_3 , 6–25 C .

The thermodynamic calculations in $Al - Al_2O_3 - C$ system for solid-phase reactions of formation of alumina spinel, oxycarbides and alumina carbide phases have been carried out, and probability of their passing on the basis of value of Gibbs energy has been shown. The dependences of Gibbs energy from temperature of reactions proceeding in mixes, containing, wt. %: 23–75 Al , 26–74 Al_2O_3 , 6–25 C have been given.

В настоящее время интерес к системе $Al_2O_3 - C$ в применении к технологии огнеупоров обусловлен проблемой разработки эффективных способов защиты от окисления углерода в составе углеродсодержащих материалов, в

частности, корундографитовых, что может быть достигнуто, в том числе, и направленным синтезом оксикарбидных и карбидных фаз.

Образование глиноземистой шпинели $\text{AlO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, оксикарбидов алюминия Al_2OC и $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и карбида алюминия происходит в результате карботермического восстановления оксида алюминия согласно схеме:



Указанные фазовые превращения изучены авторами [1–6] при изучении равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{C}_3$.

Авторами данной работы изучены реакции образования Al_3O_4 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC и Al_4C_3 без участия газовой фазы в системе $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$. Равновесный фазовый состав конденсированных продуктов представлен на рис. 1.

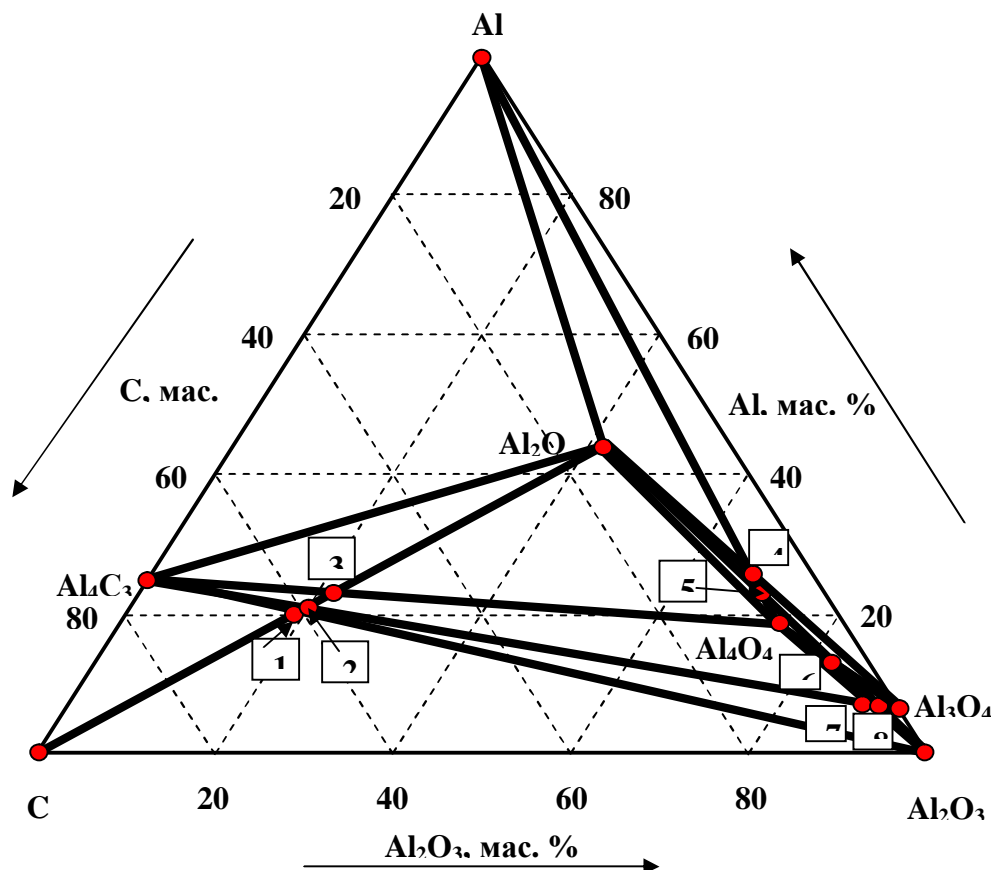


Рис. 1. Равновесный фазовый состав конденсированных продуктов реакции в смесях

$\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$. Фазы, находящиеся в равновесии, для точек на диаграмме:

- | | |
|---|--|
| 1 – C, Al_2OC – Al_4C_3 , Al_2O_3 ; | 2 – C, Al_2OC – Al_4C_3 , Al_3O_4 ; |
| 3 – C, Al_2OC – Al_4C_3 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$; | 4 – Al_2OC , Al_3O_4 – Al, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$; |
| 5 – Al_2OC , Al_2O_3 – Al, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$; | 6 – Al_2OC , Al_2O_3 – $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_3O_4 ; |
| 7 – $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2O_3 – Al_4C_3 , Al_3O_4 ; | 8 – Al_2OC , Al_2O_3 – Al_4C_3 , Al_3O_4 |

Исходные термодинамические свойства приняты по данным [7 – 11], которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Термические константы исследуемых веществ

Формула вещества	$\Delta H^{\circ}_{298,15}$, кДж/ моль	$\Delta S^{\circ}_{298,15}$, Дж/ моль·град	$C^{\circ}_{p 298,15}$, кДж/моль·град	$C_p = a + b \cdot T + c' \cdot T^{-2}$ Дж/моль·град [12]		
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
C (графит) [9]	0	5,74	8,536	17,17	4,27	–8,79
Al (тв,ж) [7]	0	28,35	24,354	20,68	12,39	–
Al ₄ C ₃ (тв) [7]	–206,900	88,950	116,779	158,6	39,57	–28,64
α -Al ₂ O _{3(тв)} [7]	–1675,700	50,92	79,033	114,84	12,81	–35,46
Al ₃ O ₄ [10]	–2145,042	59,5	–	153,8	22,0	–
Al ₄ O ₄ C (тв) [10, 13]	–2249,826	186,2	–	215,2	20,2	–64,0
Al ₂ OC (тв) [10, 13]	–665,515	26,9	–	100,4	9,2	–29,7

С использованием рекомендованных термодинамических функций для 15 реакций, приведенных в табл. 2, рассчитана энергия Гиббса (ΔG°_T).

Таблица 2

Энергия Гиббса для реакций в системе Al – Al₂O₃ – C

№	Реакция	$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298}$ (1) $\Delta G = f(T)$
1	$4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$	$-206,9 + 0,04167 \cdot T$
2	$Al + 4 Al_2O_3 \rightarrow 3Al_3O_4$	$267,674 + 0,05353 \cdot T$
3	$4Al + 4Al_2O_3 + 3C \rightarrow Al_4O_4C$	$4382,8 + 0,1481 \cdot T$
4	$4Al + Al_2O_3 + 3C \rightarrow Al_2OC$	$1050,1 + 0,15464 \cdot T$
5	$16Al + 5Al_2O_3 + 12C \rightarrow Al_4O_4C + 11 Al_2OC$	$-823,1 + 0,29498 \cdot T$
6	$8Al + Al_2O_3 + 6C \rightarrow Al_4C_3 + 3Al_2OC$	$-409,04 + 0,14251 \cdot T$
7	$8Al + 4Al_2O_3 + 6C \rightarrow Al_4C_3 + 3Al_4O_4C$	$-465,14 - 0,18263 \cdot T$
8	$20Al + 5Al_2O_3 + 15C \rightarrow Al_4C_3 + 11Al_2OC + Al_4O_4C$	$-1031,04 + 0,33665 \cdot T$
9	$5Al + 4Al_2O_3 + 3C \rightarrow 3Al_3O_4 + Al_4C_3$	$59,734 + 0,0952 \cdot T$
10	$3Al + 2Al_2O_3 + 2C \rightarrow Al_3O_4 + 2Al_2OC$	$-44,842 + 0,08507 \cdot T$
11	$2Al + 42Al_2O_3 + C \rightarrow 2Al_3O_4 + Al_4O_4C$	$92,716 - 0,03908 \cdot T$
12	$7Al + 2Al_2O_3 + 5C \rightarrow Al_3O_4 + 2Al_2OC + Al_4C_3$	$-252,782 + 0,12674 \cdot T$
13	$6Al + 4Al_2O_3 + 4C \rightarrow 2Al_3O_4 + Al_4O_4C + Al_4C_3$	$-115,224 + 0,00259 \cdot T$
14	$3Al + 3Al_2O_3 + 2C \rightarrow Al_3O_4 + Al_4O_4C + Al_2OC$	$-63,542 - 0,02331 \cdot T$
15	$7Al + 3Al_2O_3 + 5C \rightarrow Al_3O_4 + Al_4O_4C + Al_2OC + Al_4C_3$	$-271,482 + 0,01836 \cdot T$

Термообработку материалов осуществляли при температуре 1723 К, поэтому для данных условий термодинамически возможно протекание реакций (1), (5 – 8), (12 – 15). Зависимость энергии Гиббса ΔG°_T этих реакций от температуры приведена на рис. 2.

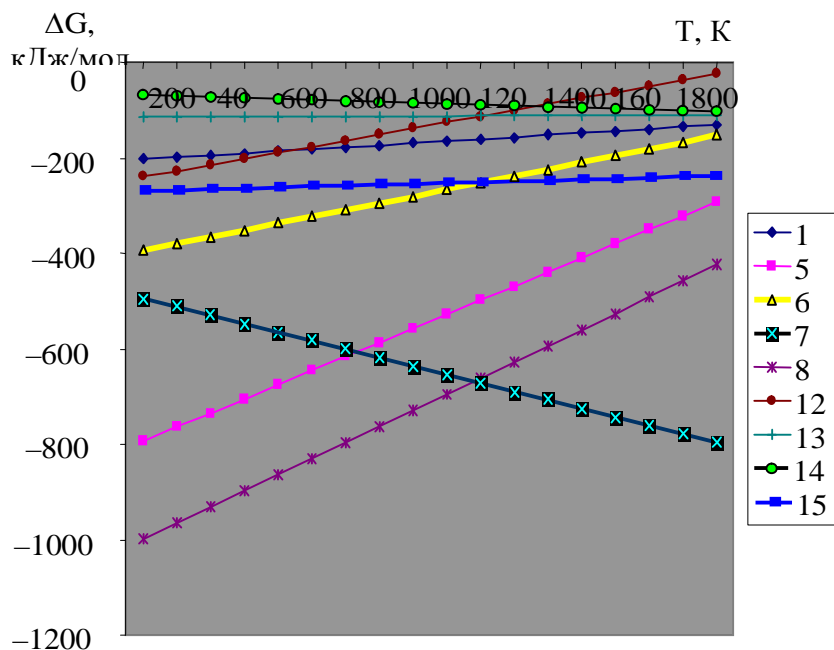


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса ΔG реакций (1), (5 – 8), (12 – 15) от температуры

Анализ указанной зависимости $\Delta G^\circ_T = f(T)$ позволяет сделать вывод о том, что в интервале температур 0 – 1800 К теоретически возможен синтез фаз глиноземистой шпинели Al_2O_3 , оксикарбидов Al_4O_4C и Al_2OC , а также карбида алюминия Al_4C_3 . Однако необходимо учитывать, что реакции рассчитаны в твердой фазе, т.е. проведенные расчеты не предполагают образования газовой фазы, которая участвует в протекании реакций образования глиноземистой шпинели, оксикарбидов и карбида алюминия в реальных условиях.

Протекание изученных реакций невозможно только в твердой фазе при нормальном давлении в интервале температур 0 – 1800 К и требует наличия хотя бы одного компонента в расплавленном состоянии. Поскольку наиболее низкой температурой плавления обладает алюминий, именно его переход в расплав будет лимитирующей стадией начала фазообразования в системе $Al - Al_2O_3 - C$. При расчетах не учитывали фазовый переход $Al_T \rightarrow Al_{ж}$, $Al_2O_{3T} \rightarrow Al_2O_{3ж}$.

Кроме того, протекание реакций будет определяться величиной энергии активации, кинетическим и стерическим фактором, которые не учитываются

при проведении термодинамических расчетов.

Поэтому проведенные расчеты носят оценочный характер и требуют дальнейшего экспериментального подтверждения.

Термодинамический анализ реакций, протекающих в системе $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$, с образованием фаз Al_3O_4 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ и Al_4C_3 , показал, что при температуре эксперимента (до 1723 К) возможны реакции (1), (5 – 8), (12 – 15), при этом состав исходных смесей для всех указанных реакций составляет, масс. %: 23 – 75 Al, 26 – 74 Al_2O_3 , 6 – 25 C.

Представленные выше расчеты проведены по уравнению $\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$ (1) при допущении, что $\Delta C_p = 0$ (первое приближение), где ΔC_p – изменение теплоемкости системы в результате реакции. С учетом изменения теплоемкости в зависимости от температуры $C_p = a + b \cdot T + c' \cdot T^{-2}$, осуществляли также расчет энергии Гиббса по значениям абсолютных энтропий:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta \tilde{N}_\delta}{\tilde{O}} dT. \quad (2)$$

Результаты расчета энергии Гиббса приведены в табл. 3. На основе полученных уравнений построены графики зависимости энергии Гиббса от температуры (рис. 3).

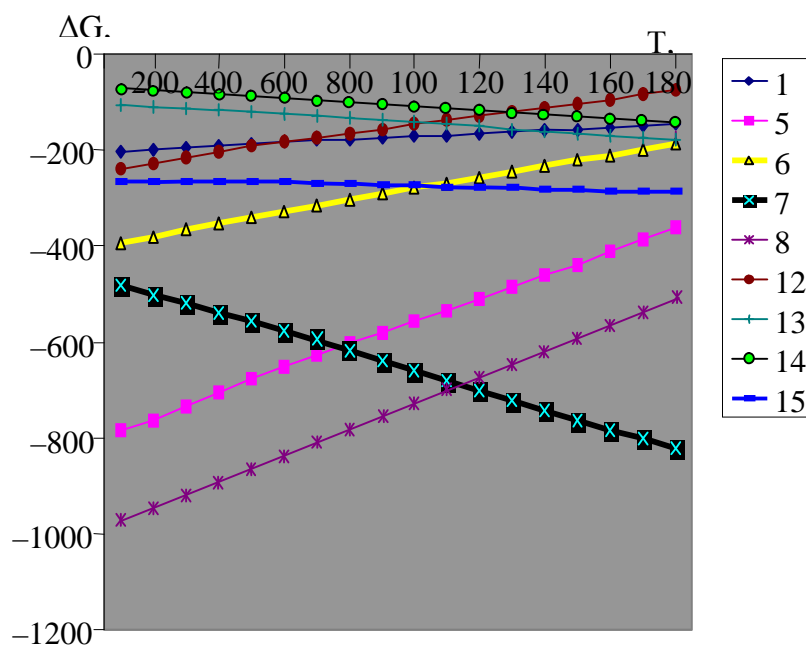


Рис. 3 – Зависимость энергии Гиббса, рассчитанной с учетом изменения теплоемкости, от температуры для реакций (1), (5–8), (12–15)

Таблица 3

Расчет энергии Гиббса по значениям абсолютных энтропий

№	Реакция	$\Delta G^{\circ}_T = f(T)$, Дж/моль
1	$4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$	$-213911,6394 + 199,3619 \cdot T + 0,0114 \cdot T^2 + 113500 \cdot \frac{1}{O} - 24,37 \cdot T \ln T$
5	$16Al + 5Al_2O_3 + 12C \rightarrow Al_4O_4C + 11 Al_2OC$	$-912910,8488 + 1694,6983 \cdot T + 0,0961 \cdot T^2 + 5396000 \cdot \frac{1}{O} - 208,48 \cdot T \ln T$
6	$8Al + Al_2O_3 + 6C \rightarrow Al_4C_3 + 3Al_2OC$	$-438624,7389 + 650,4965 \cdot T + 0,0355 \cdot T^2 + 1477000 \cdot \frac{1}{O} - 76,5 \cdot T \ln T$
7	$8Al + 4Al_2O_3 + 6C \rightarrow Al_4C_3 + 3Al_4O_4C$	$-493280,0908 + 320,9754 \cdot T + 0,0379 \cdot T^2 + 1303000 \cdot \frac{1}{O} - 76,38 \cdot T \ln T$
8	$20Al + 5Al_2O_3 + 15C \rightarrow Al_4C_3 + 11Al_2OC + Al_4O_4C$	$-1127862,488 + 2080,1836 \cdot T + 0,1075 \cdot T^2 + 5509500 \cdot \frac{1}{O} - 232,85 \cdot T \ln T$
12	$7Al + 2Al_2O_3 + 5C \rightarrow Al_3O_4 + 2Al_2OC + Al_4C_3$	$-257160,1048 + 449,9654 \cdot T + 0,0269 \cdot T^2 - 1341500 \cdot \frac{1}{O} - 52,91 \cdot T \ln T$
13	$6Al + 4Al_2O_3 + 4C \rightarrow 2Al_3O_4 + Al_4O_4C + Al_4C_3$	$-93913,9214 + 139,5938 \cdot T + 0,0145 \cdot T^2 - 4218000 \cdot \frac{1}{O} - 29,28 \cdot T \ln T$
14	$3Al + 3Al_2O_3 + 2C \rightarrow Al_3O_4 + Al_4O_4C + Al_2OC$	$-60426,9161 + 140,7631 \cdot T + 0,0164 \cdot T^2 - 1513000 \cdot \frac{1}{O} - 28,5 \cdot T \ln T$
15	$7Al + 3Al_2O_3 + 5C \rightarrow Al_3O_4 + Al_4O_4C + Al_2OC + Al_4C_3$	$-275378,5555 + 340,125 \cdot T + 0,0278 \cdot T^2 - 1399500 \cdot \frac{1}{O} - 52,87 \cdot T \ln T$

Анализ полученных зависимостей (рис. 3) показывает, что в принятом интервале температур термодинамически возможно протекание реакций (1), (5 – 8), (12 – 15) в твердой фазе, наиболее вероятными являются реакции (7) и (14). Показано, что данные расчетов энергии Гиббса по формулам (1) и (2) отличаются несущественно, то есть изменение теплоемкости не оказывает весомого влияния на величину ΔG°_T .

Таким образом, изучена вероятность протекания твердофазных реакций в системе $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ (без участия газовой фазы) с образованием продуктов Al_3O_4 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC и Al_4C_3 , что подтверждается проведенными термодинамическими расчетами. Состав исходных смесей при этом составлял, масс. %: 23 – 75 Al, 26 – 74 Al_2O_3 , 6 – 25 C.

Список литературы: 1. *Foster L.M., Long G., Hunter M.S.* Reaction Between Aluminum Oxide and Carbon. The $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{C}_3$ Phase Diagram // J. Amer. Ceram. Soc. – 1956. – Vol. 39, № 1. – P. 1 – 11. 2. *Филоненко Н.Е., Лавров И.В., Андреева С.В.* Об оксикарбидах алюминия // Доклады АН СССР. – 1959. – Т. 24, №1. – С. 155 – 158. 3. *Апончук А.В., Карпов И.К., Катков О.М.* О зависимости триангуляции диаграммы состав – парагенезис системы $\text{Al} - \text{O} - \text{C}$ от температуры // Доклады АН СССР. – 1987. – Т. 294, № 5. – С. 1200 – 1202. 4. *Lihrmann J.M., Zambetakis T., Daire M.* High-Temperature Behavior of the Aluminum Oxidecarbide Al_2OC in the System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_4\text{C}_3$ and with Additions of Aluminum Nitride // J. Amer. Ceram. Soc. – 1989. – Vol. 72, № 9. – P. 1704 – 1709. 5. *Рябков Ю.И., Грасс В.Э., Ситников П.А.* Синтез монооксикарбида алюминия // Журнал общей химии. – 2002. – № 72(2). – С. 181 – 183. 6. *Ситников П.А., Рябков Ю.И., Грасс В.Э.* Последовательность фазовых превращений в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 3. – С. 18 – 22. 7. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. Выпуск IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). Часть I – Таблицы принятых значений / Под ред. акад. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1970. – 510 с. 8. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. / Под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с. 9. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. Вып. V (B, Al, Ga, In, Tl) / Под ред. акад. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1971. – 530 с. 10. *Апончук А.В., Катков О.М., Карпов И.К.* О термодинамических свойствах алюминиевой шпинели и оксикаридов алюминия // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1986. – № 6. – С.50 – 53. 11. *Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю. и др.* Термодинамический анализ и экспериментальное исследование фазовых равновесий при термохимической переработке облученного графита в системе $\text{C} - \text{Al} - \text{TiO}_2$ // Атомная энергия. – 2003. – Т. 94, Вып. 6. – С. 457 – 463. 12. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: «Химия», 1977. – 392 с. 13. *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси, 1962. – 224 с.

Поступила в редколлегию 11.09.08